

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-258572

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl. B41M 5/26
G11B 7/00
G11B 7/24
G11B 7/24

(21)Application number : 09-066196

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.03.1997

(72)Inventor : HORIE MICHIKAZU
ONO TAKASHI

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium which can be recorded in a high packing density.

SOLUTION: This recording medium comprises a multilayer constitution having at least lower protective layer, phase change type optical recording layer, upper protective layer and a reflecting layer on a board. In this case, the phase change type layer contains a composition of $Zn\alpha In\beta M\gamma Sb\delta Te\epsilon$, where M indicates Sn, Ge, Si, or Pb, $0.01 < \alpha < 0.1$, $0.001 < \beta < 0.1$, $0.01 < \gamma < 0.1$, $0.5 < \delta < 0.7$, $0.25 < \epsilon < 0.4$, $0.03 \leq \beta + \gamma < 0.15$, $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 1$. Its crystal state is in an unrecording state, and an amorphous state is in a recording state. And, amorphous bits can be lap written by modulation of light intensities of at least binary values of strong and weak intensities.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3235503

[Date of registration] 28.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-258572

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.⁶

B 4 1 M 5/26
G 1 1 B 7/00
7/24

識別記号

5 1 1
5 3 8

F I

B 4 1 M 5/26
G 1 1 B 7/00
7/24

X
L
5 1 1
5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-66196

(22)出願日 平成9年(1997)3月19日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 堀江 通和

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 大野 孝志

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 光学的情報記録用媒体及び光記録方法

(57)【要約】

【課題】 高密度記録が可能な光学的情報記録用媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に、少なくとも下部保護層、相変化型光記録層、上部保護層、反射層からなる多層構成を有し、相変化型光記録層が $Z n \alpha I n \beta M \chi S b \delta T e \varepsilon$ 、MはSn, Ge, Si, Pbのうちの少なくとも一種、 $0.01 < \alpha < 0.1$ 、 $0.001 < \beta < 0.1$ 、 $0.01 < \chi < 0.1$ 、 $0.05 < \delta < 0.7$ 、 $0.25 < \varepsilon < 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + \chi < 0.15$ 、 $\alpha + \beta + \chi + \delta + \varepsilon = 1$ なる組成を有し、結晶状態を未記録状態、非晶質状態を記録状態とし、少なくとも強弱2値の光強度の変調により非晶質ビットの重ね書きをすることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、少なくとも下部保護層、相変化型光記録層、上部保護層、反射層からなる多層構成を有し、相変化型光記録層が $Z n \alpha I n \beta M x S b \delta T e \varepsilon$ 、MはSn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも一種、 $0.01 < \alpha < 0.1$ 、 $0.001 < \beta < 0.1$ 、 $0.01 < x < 0.1$ 、 $0.5 < \delta < 0.7$ 、 $0.25 < \varepsilon < 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + x < 0.15$ 、 $\alpha + \beta + x + \delta + \varepsilon = 1$ なる組成を有し、結晶状態を未記録状態、非晶質状態を記録状態とし、少なくとも強弱2値の光強度の変調により非晶質ビットの重ね書きをすることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】上記MがGeである請求項1記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項3】相変化型光記録層の厚みが15nm以上30nm以下、上部保護層の厚みが10nm以上50nm以下であり、該反射層が厚み50nm以上500nm未満で、体積抵抗率が20以上300nΩ・m未満であるAu、Ag、またはAlを90原子%以上含む金属である請求項1又は2記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項4】上記相変化型光記録層及び多層構成を成膜後、該記録層にエネルギービームを照射して結晶化せしめる初期化操作を行うにあたり、該記録層を局所的に溶融せしめ再凝固する際に結晶化させる請求項1乃至3記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれかに記載の記録媒体に、集束された光ビームを照射してマーク長変調された情報を記録するにあたって、長さ nT (T は基準クロック周期、nは2以上の自然数) の非晶質マークを形成する際に、該マーク間ではすでに記録された非晶質マークを消去するにたる消去パワー P_e を照射し、記録パワー P_w を印加する期間を $\alpha_1 T$ 、 $\alpha_2 T$ 、 \dots 、 $\alpha_n T$ とし、かつバイアスパワー P_b を印加する期間を $\beta_1 T$ 、 $\beta_2 T$ 、 \dots 、 $\beta_n T$ として、レーザーパワーのための印加期間を順次に $\alpha_1 T$ 、 $\beta_1 T$ 、 $\alpha_2 T$ 、 $\beta_2 T$ 、 \dots 、 $\alpha_n T$ 、 $\beta_n T$ としてレーザーパワーをm個のパルスに分割するとともに、 $2 \leq i \leq m-1$ においては $\alpha_i \leq \beta_i$ とし、kを0から2までの整数からなるパラメータ、jを0から2までの実数からなるパラメータとし、かつ前記nの最小値を n_{min} として、 $n_{min} - k \geq 1$ 、 $m = n - k$ 、 $\alpha_1 + \beta_1 + \dots + \alpha_n + \beta_n = n - j$ としたとき、 $P_w > P_e$ 、 $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ (ただし、 $\beta_n T$ においては、 $0 < P_b \leq P_e$ となりうる) であることを特徴とする光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光照射による相変化によって生じる反射率差または反射光位相差を利用した記録消去可能な光学的情報記録用媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】光ディスクには再生専用型、光記録可能型、書換可能型があり、再生専用型はビデオディスク、オーディオディスク、さらには大容量コンピューター用ディスクメモリーとしてすでに実用化している。光記録可能型の代表的なものには孔あけ・変形型、光磁気型と相変化型がある。孔あけ・変形型としてはTe等の低融点金属または染料等の記録層が用いられ、レーザー光照射により局所的に加熱され、孔もしくは凹部が形成される。光磁気型は記録層の磁化の向きにより記録や消去を行い、磁気光学効果によって再生を行う。CDフォーマット信号の記録をおこなうディスクとしては、基板上に色素または色素を含むポリマー等からなる記録層を有する光ディスク、および該光ディスクを用いる光情報記録方法が提案されている。

【0003】一方、相変化型は相変化前後で反射率または反射光の位相が変化することを利用するものであり、外部磁界を必要とせず反射光量の違いを検出して再生を行う。相変化型は光磁気型と比較すると、磁石を必要としない、光学系が単純である等の理由によりドライブ作製が容易で、小型化、低コスト化にも有利である。さらに、レーザー光のパワーを変調するだけで、記録・消去が可能であり、消去と再記録を单一ビームで同時にを行う、1ビームオーバーライトも可能であるという利点を有する。

【0004】相変化記録方式に用いられる記録層材料としては、カルコゲン系合金薄膜を用いることが多い。例えば、Ge-Te系、Ge-Te-Sb系、In-Sb-Te系、Ge-Sn-Te系、Ag-In-Sb-Te系合金薄膜等の使用が試みられている。1ビームオーバーライト可能な相変化記録方式では、記録膜を非晶質化させることによって記録ビットを形成し、結晶化させることによって消去を行う場合が一般的である。この場合、 $as-depo$ 状態はアモルファスである場合が一般的であるため、初期状態を結晶状態とするためにディスク全面を短時間で結晶化する必要がある。この工程を初期結晶化とよぶ。通常この初期結晶化は数十～百ミクロン程度に絞ったレーザービームを回転するディスクに照射することにより行なう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、共晶組成近傍の合金材料は非晶質形成能は高いものの、結晶化の際に相分離を伴うため、100nsec未満の短時間の加熱では結晶化できず、オーバーライト可能な光記録媒体の記録層としては不適当であると考えられてきた（文献Appl. Phys. Lett. , vol. 49 (1986) , 502ページ等）。特に、Ge-Sb-Te、3元合金に注目した場合、Te₃₃Ge₁₅共晶組成近傍では実用的な結晶化速度は得られていない。一方、Sb₇₀Te₃₀共晶組成近傍では、反射率変化のみをモニタした極めて初步的な方法であるけれど

も、 Sb_xTe_{1-x} 、 $0.58 < x < 0.75$ 、2元合金が結晶-非晶質状態間で繰り返し記録消去可能であることは米国特許5015548でも開示されている。

【0006】 Sb_xTe_{1-x} に第3元素を加えた先願としては特開平1-115685、平1-115686、平1-251342、平1-303643各号公報等が挙げられる。それ以後 Sb_xTe 共晶組成近傍の相変化媒体に関しては、実用化にむけての進展はなかった。特に、成膜後の記録層を結晶化させる初期化操作が困難であるために、生産性が低く実用に供されないという深刻な問題があった。

【0007】このため、初期化の容易な金属間化合物組成近傍の材料、あるいはその擬似2元合金のみが、実用的な特性を示すと考えられていた（特開平2-243388、平2-243389、平2-243390、平2-255378、特開昭63-228433、昭61-89889各号公報、文献Jpn. J. Appl. Phys., vol. 69(1991), 2849ページ）。例えば、 $GeSb_xTe_{1-x}$ 、3元合金については、近年、 $GeTe-Sb_xTe$ 、擬似2元合金近傍組成のみが注目され実用化されてきた。こうした動向は、例えば1991年より毎年開催されている、「相変化光メモリシンポジウム」の発表論文（予稿集に掲載されている）に顕著にあらわれている。

【0008】本発明者らは、単純化のため Sb_xTe からなる2元合金に注目し、従来の説にとらわれず共晶組成近傍の結晶化/非晶質化特性につき、より高密度記録に適した光ディスク評価機を用い、マーク長記録への適性の観点から再検討を行った。その結果、 Sb_xTe_{1-x} 共晶組成近傍の Sb_xTe 合金を主成分とする記録層は初期結晶化は困難であるものの、一旦初期結晶化してしまえば以後の非晶質-結晶相変化による記録消去は極めて高速に行なうことができることを見出した。さらに、この共晶組成近傍で In を添加した3元系材料につき評価したところ、 Sb_xTe 共晶近傍の $InSb_xTe$ 、3元合金は、特定の記録パルスパターンを用いた場合、繰り返しオーバーライトにおいて広く知られている $InGeTe-Sb_xTe$ 、疑似2元合金近傍の材料より劣化が少ない、あるいは、マーク長記録したときのマークエッジのジッタが小さいという利点があることを見出した。また、結晶化温度が Sb_xTe_{1-x} 2元共晶合金より高く、経時安定性に優れていることもわかった。しかしながら、成膜によってできた非晶質膜をいったん全面結晶化し初期化するのが Sb_xTe 共晶合金に比べても極めて困難なため、実際上、量産には不向きであった。

【0009】近年、 Sb_xTe_{1-x} 共晶組成近傍に Ag 、 In を同時に添加することで、 In による経時安定性の改善と、 Ag による初期化の容易化が同時に達成されることが報告されている（特開平4-232779、平5-185732各号公報）。これは、特定の組み合わせの2元または3元素を適量添加することにより、 Sb_xTe_{1-x}

Te_{1-x} 共晶組成2元材料の特性が飛躍的に改善され実用的レベルに達しうることを示している。このような記録層のうち有用な材料は、4または5元合金の組み合わせ及び組成をそれぞれ最適化する必要から、きわめて限定的な場合にだけ明らかにされている（特開平8-267926号公報等）。さらに未知の限定的組み合わせ及び組成があり、一層の改善が得られることが期待される。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に、少なくとも下部保護層、相変化型光記録層、上部保護層、反射層からなる多層構成を有し、該相変化型光記録層が $Zn\alpha In\beta M\chi Sb\delta Te\epsilon$ 、Mは Sn 、 Ge 、 Si 、 Pb のうちの少なくとも一種、 $0.01 < \alpha < 0.1$ 、 $0.001 < \beta < 0.1$ 、 $0.01 < \chi < 0.1$ 、 $0.5 < \delta < 0.7$ 、 $0.25 < \epsilon < 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + \chi < 0.15$ 、 $\alpha + \beta + \chi + \delta + \epsilon = 1$ なる組成を有し、結晶状態を未記録状態、非晶質状態を記録状態とし、少なくとも強弱2値の光強度の変調により非晶質ビットの重ね書きをすることを特徴とする光学的情報記録用媒体に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明 $ZnMInSb_xTe$ 合金薄膜、Mは Sn 、 Ge 、 Si 、 Pb のうちの少なくとも一種、合金薄膜の組成範囲は Sb_xTe_{1-x} 共晶組成近傍をベースに Zn 、 In 、及びM（Mは Sn 、 Ge 、 Si 、 Pb のうちの少なくとも一種）を添加したものである。本発明記録層材料を用いる最大の利点は、非晶質マークの周辺部あるいは、消去されたマーク内に初期化状態と反射率の異なる粗大グレインが生じにくいということである。これは、結晶成長が相分離によって律速されている共晶点近傍の合金に特有の現象である。本発明記録層材料は、固相での結晶化速度を高めると、非晶質マーク形成時の再凝固時の再結晶速度まで極端に速くなってしまい、溶融領域の外周部が再結晶化して非晶質マークの形成が不十分になりやすいという特徴がある。すなわち本発明記録層は共晶点近傍の組成であるため、結晶化速度は相分離のための原子の拡散速度によって支配されており、拡散速度が最大となる融点直下まで加熱しないと結晶化による高速消去ができない。現在広く使用されている $GeTe-Sb_xTe$ 、擬似2元合金組成近傍の記録層にくらべて、高結晶化速度が得られる温度範囲が狭く、かつ、高温に偏っている。従って、高結晶化速度と十分な大きさの非晶質マークの形成とを両立させるためには、再凝固時、融点近傍での冷却速度をとりわけ大きくしてやる必要がある。本発明記録媒体では、 Sb_xTe_{1-x} 比を一定に示した線上では基本的に Sb 相と Sb_xTe_{1-x} 相が相分離することを逆に利用している。平衡状態で熱アニールした場合には、相分離はX線回折で確認できる。しかし、光記録媒体において非晶質マークを形成するような非平衡な過冷却状態では、過剰の Sb が含

40 いる $GeTe-Sb_xTe$ 、擬似2元合金組成近傍の記録層にくらべて、高結晶化速度が得られる温度範囲が狭く、かつ、高温に偏っている。従って、高結晶化速度と十分な大きさの非晶質マークの形成とを両立させるためには、再凝固時、融点近傍での冷却速度をとりわけ大きくしてやる必要がある。本発明記録媒体では、 Sb_xTe_{1-x} 比を一定に示した線上では基本的に Sb 相と Sb_xTe_{1-x} 相が相分離することを逆に利用している。平衡状態で熱アニールした場合には、相分離はX線回折で確認できる。しかし、光記録媒体において非晶質マークを形成するような非平衡な過冷却状態では、過剰の Sb が含

まれると再凝固時にまず微小Sbクラスタが析出する。このSbクラスタが結晶核となって非晶質マーク中に残存するため、以後の非晶質膜の消去（再結晶化）は相分離に時間をかけることなく短時間で終了するものと考えられる。過剰Sbの添加効果については、奥田等、Proc. Int. Symp. on Optical Memory, 1991, 73ページに詳しい。しかし、本発明Sb₇₀Te₃₀共晶点組成を母体とする話ではない。

【0012】本発明は、本記録層組成のこうした特徴に関する考察に基づいてなされた。本発明記録媒体は前述のようにSb₇₀Te₃₀2元共晶組成をベースにしており、これにZn、In、および必要に応じてMを添加する。本発明において、M添加は記録媒体のさらなる特性改善に有効ではあるが、わずかながら原材料コストを上昇させるので、その添加の要否はコストパフォーマンスによって判断される事柄である。本発明記録媒体の記録特性すなわち非晶質および結晶化の可逆的プロセスは、ほとんどSb/Te比、すなわち母体となるSb₇₀Te₃₀共晶組成に含まれる過剰Sb量で決まる。Sbが多くなれば急冷状態で析出するSbクラスタサイトが増え、結晶核生成が促進されると考えられる。これは、各結晶核から同一結晶成長速度を仮定しても、成長した結晶粒で埋め尽くされるに要する時間が短縮され、結果として非晶質マークを結晶化するに要する時間が短縮されることを意味する。従って、高線速度で短時間のレーザー光照射で消去する場合に有利である。一方、記録層の冷却速度は記録時の線速度にも依存する。すなわち、同一層構成であっても低線速度ほど冷却速度は低下する。従って、低線速度ほど非晶質形成のための臨界冷却速度が小さい組成、すなわち過剰Sb量の少ない組成が望ましい。まとめるとSb₇₀Te₃₀共晶組成を基準として、過剰Sb量が多い組成ほど高線速度に適している。

【0013】本発明記録層に含まれる各元素の組成は次の範囲であることが好ましい。すなわち、Zn_αIn_βM_γSb_δTe_ε、 $0.01 < \alpha < 0.1$ 、 $0.001 < \beta < 0.1$ 、 $0.01 < \gamma < 0.1$ 、 $0.5 < \delta < 0.7$ 、 $0.25 < \epsilon < 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + \gamma < 0.15$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 1$ なる組成範囲である。本発明者らの検討によれば、上記のように組成を限定することにより少なくとも1~10m/sの線速でオーバーライト可能となり、特にCD-Eとして高々CD線速の6倍速程度（7.2~8.4m/s）でオーバーライトする場合に、繰り返しオーバーライト耐久性と経時安定性にすぐれた組成として選択的に用いることができることがわかった。この組み合わせ及び個々の元素の最適な組成範囲はこれまで知られていない。

【0014】InとM（=Sn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも1種）は結晶化温度を高め、経時安定性を高める効果については一見同様であるが、Mのみを添加した場合には、経時安定性を得るためにおよそ3原

子%以上が必要であるが、10原子%を越えると経時安定性の改善と引き替えに、急激に初期結晶化が困難になるという問題点がある。一方、Inを単独で添加した場合、室温での保存安定性を確保するためには、およそ3原子%は必要であるが、5原子%以上含まれると相分離が生じ易く、繰り返しオーバーライトにより偏析が起きため好ましくない。繰り返しオーバーライト耐久性を10000回以上保証するためには上記In添加量を5原子%未満に減らす必要があるが、非晶質マークの経時安定性が不十分である。In及びMを同時に少量添加することにより、初期化操作を困難にすることなく、また、繰り返しオーバーライトによる偏析を招くことなく、非晶質状態の熱的安定性を改善し、非晶質の記録ビットを経時安定性を高める効果がある。すなわち、MとInの合計の添加量については、3原子%以上15原子%未満であることが望ましい。3原子%未満では経時安定性改善効果が不十分であり、15原子%以上ではGeもしくはIn量がどのような割合で添加されようとも、繰り返しオーバーライトによる偏析や初期化の困難さを招く。また、InもしくはM含有量が単独でそれぞれ10原子%以上になると上記のような問題が生じやすいので好ましくない。より好ましくはIn含有量が5原子%以下であることである。Mの中ではGeは結晶化速度の低下を招きにくく、偏析も生じにくいので、特に好ましい。

【0015】Znは成膜直後の非晶質膜の初期化を容易にするために1原子%より多く用いられる。初期化方法にもよるが10原子%未満の添加で十分であり、多すぎるとかえって経時安定性を損ねるので好ましくない。Zn添加により初期化が容易になるメカニズムは必ずしも明らかではないが、Sbクラスタと併せて微細なZn-Sb相が析出し結晶核として働くためと考えられる。Sb-Te共晶にIn、Zn、Mを添加することにより、非晶質マークの経時安定性を維持しつつ、後述の初期化操作における結晶化時間が短縮される。M、In、Znの添加により、母体となるSb-Teが共晶となるのはSb₆₀Te₄₀からSb₆₅Te₃₅程度にずれるようである。従って、本発明ZnIn_αMSb_δTe_ε合金全体としての線速依存性は上記のようにこの組成をベースに過剰のSbをどれだけ含むかによって決まる。高線速に対応させるには、前述のように過剰なSb量を増やせばよいが、あまり増やすと非晶質ビットの安定性が損なわれる所以、 $0.5 < \delta < 0.7$ であることが好ましい。より好ましくは、 $0.55 < \delta < 0.65$ である。また、Teの含有量としては、 $0.25 < \epsilon < 0.4$ となる。

【0016】本発明におけるディスクの層構成は図1に模式的に示すように、基板1上に少なくとも下部保護層2、相変化型記録層3、上部保護層4、反射層5を設けてなる。反射層5上に保護コート層を設けてもよく、紫外線硬化樹脂などが用いられる。保護層2、4、記録層

3、反射層5はスパッタリング法などによって形成される。記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からもすぐれている。

【0017】本発明における記録媒体の基板1としては、ガラス、プラスチック、ガラス上に光硬化性樹脂を設けたもの等のいずれであってもよいが、コストを含む生産性の面ではポリカーボネート樹脂が好ましい。本発明の記録層3は前述のような相変化型の記録層であり、その厚みは15nmから30nmの範囲が好ましい。記録層の厚みが15nmより薄いと十分なコントラストが得られ難く、また結晶化速度が遅くなる傾向があり、短時間での記録消去が困難となりやすい。一方30nmより厚いと熱容量が大きくなり記録感度が悪くなる傾向がある。

【0018】上下の保護層2、4の材料は、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点であるMg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Ho、Er、Yb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Si、Ge、Pb等の酸化物、硫化物、窒化物、炭化物やCa、Mg、Li等のフッ化物を用いることができる。これらの酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。繰り返し記録特性を考慮すると誘電体混合物がよい。より具体的にはZnSや希土類硫化物と酸化物、窒化物、炭化物等の耐熱化合物の混合物が挙げられる。

【0019】下部保護層2は、特にプラスチック基板の熱変形を抑える機能も求められるので、少なくともその膜厚は50nmであることが好ましいが、500nm以上になると内部応力によりクラックが生じ易くなるので好ましくない。従って膜厚範囲は50nm以上、500nm以下と広いが、通常はこの範囲から、光干渉効果を考慮して反射率や、記録前後の反射率差、位相差が適当な値になるように選ばれる。

【0020】上部保護層4も同様の材料が使用されるが、その膜厚範囲は10nm以上50nm以下が好ましい。その最大の理由は、反射層5への放熱を有効に作用させるためである。放熱を促進し、記録層再凝固時の冷却速度を高める層構成を採用することで、再結晶化の問題を回避しつつ、高速結晶化による高消去比を実現する。上部保護層の膜厚が50nmより厚くなると、記録層の熱が反射層に到達する時間が長くなり、反射層による放熱効果が有効に作用しない恐れがある。上部保護層の熱伝導率にもよるが、一般に、100nm未満の薄膜の熱伝導率はバルクの熱伝導率より2-3桁以上小さく

大差はないから、厚さが重要な因子となる。

【0021】一方、上部保護層が10nmより薄いと、記録層溶融時の変形等によって破壊されやすくなる。また、放熱効果が大きすぎて記録に要するパワーが不必要に大きくなる点でも好ましくない。ここで提案した層構成は、相変化媒体では「急冷構造」と呼ばれ、それ自体は公知である（特開平2-56746号公報、文献Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28(1989), suppl. 28-3, 123ページ）。

【0022】反射層5は反射率の大きい物質が好ましく、本発明記録層では特に急冷の程度を大きくするために、熱伝導率が大きく上部誘電体層を介しても、放熱効果が期待できるAl、Au、Ag、Alを90原子%以上含有する金属合金層が好ましく用いられる。一般には薄膜の熱伝導率はバルク状態の熱伝導率と大きく異なり、小さくなっているのが普通である。特に40nm未満の薄膜では成長初期の島状構造の影響で熱伝導率が1桁以上小さくなる場合があり好ましくない。さらに、成膜条件によって結晶性や不純物量が異なり、これが同じ組成でも熱伝導率が異なる要因になる。本発明において良好な特性を示す高熱伝導率の反射膜を規定するために、反射膜の熱伝導率は直接測定することも可能であるが、その熱伝導の良否を電気抵抗を利用して見積もることができる。金属膜のように電子が熱もしくは電気伝導を主として司る材料においては熱伝導率と電気電導率は良好な比例関係があるためである。

【0023】薄膜の電気抵抗はその薄膜や測定領域の面積で規格化された抵抗率値で表す。体積抵抗率もしくは面積抵抗率は通常の4深針法で測定でき、JIS K7194によって規定されている。薄膜の熱伝導率そのものを実測するよりもはるかに簡便かつ再現性の良いデータが得られる。本発明において好ましい反射層は体積抵抗率で言うと20以上300nΩ・m以下である。

【0024】上記のような低体積抵抗率は、不純物含有量10原子%未満のほぼ純粋なAl、Au、Ag膜で得られる。本発明に適したAl合金材料をより具体的に述べると、少なくとも、Siを0.3以上0.8重量%以下、及びMgを0.3以上1.2重量%以下含むAl-Mg-Si合金が従来CD用の反射膜やICの配線材料として、スパッタ膜として用いられた実績もあり好ましい。この他、AlにTa、Ti、Co、Cr、Si、Sc、Hf、Pd、Pt、Mg、Zr、Mo、もしくはMnを0.2原子%以上2原子%未満含むAl合金は、添加元素濃度に比例して体積抵抗率が増加し、また、耐ヒロック性が改善されている（岩村ら、日本金属学会誌、第59巻（1995）、pp673-678）（大西ら、J. vac. Sci. Technol., A14（1996），pp2728-2735）ので、耐久性、体積抵抗率、成膜速度等を考慮して用いることができる。Al合金に関しては、添加不純物量0.2原子

%未満では、成膜条件にもよるが、耐ヒロック性は不十分であることが多い。経時安定性をより重視する場合にはTaが好ましい。

【0025】一方、上記反射膜がAg合金薄膜である場合にはTi、V、Ta、Nb、W、Co、Cr、Si、Ge、Sn、Sc、Hf、Pd、Rh、Au、Pt、Mg、Zr、Mo、もしくはMnを0.2原子%以上含むものが望ましい。経時安定性をより重視する場合にはTi、Mgが好ましい。本発明者らは上記、Alへの添加元素、Agへの添加元素は、その添加元素濃度に比例して、体積抵抗率が増加することを確認している。不純物の添加は一般的に結晶粒径を小さくし、粒界の電子散乱を増加させて熱伝導率を低下させると考えられる。不純物量を限定することは、結晶粒径を大きくすることで材料本来の高熱伝導率を得るために必要である。

【0026】なお、反射層は通常スパッタ法や真空蒸着法で形成されるが、ターゲットや蒸着材料そのものの不純物量もさることながら、成膜時に混入する水分や酸素量も含めて全不純物量を2原子%未満とする必要がある。このためにプロセスチャンバの到達真空度は 1×10^{-3} Pa未満とすることが望ましい。また、 10^4 Paより悪い到達真空度で成膜するなら、成膜レートを1nm/秒以上、好ましくは10nm/秒以上として不純物が取り込まれるのを防ぐことが望ましい。あるいは、意図的な添加元素を1原子%より多く含む場合は、成膜レートを10nm/秒以上として付加的な不純物混入を極力防ぐことが望ましい。

【0027】成膜条件は不純物量とは無関係に結晶粒径に影響を及ぼす場合もある。たとえば、AlにTaを高々2原子%混入した合金膜は、結晶粒の間に非結晶相が混在するが、結晶相と非結晶相の割合は成膜条件に依存する。たとえば、低圧でスパッタするほど結晶部分の割合が増え、体積抵抗率が下がる(熱伝導率は増加)。膜中の不純物組成あるいは結晶性は、スパッタに用いる合金ターゲットの製法やスパッタガス(Ar、Ne、Xe等)にも依存する。上記のように薄膜状態の体積抵抗率は金属材料、組成のみによっては決まらないから、たとえばAl合金反射層材料を規定した先願(特開平3-1338、平1-169571、平1-208744等)は直接本願を示唆するものではないことは明らかである。

【0028】反射層の膜厚としては、透過光がなく完全に入射光を反射するために50nm以上が望ましい。膜厚500nmより大では、放熱効果に変化はなくいたずらに生産性を悪くし、また、クラックが発生しやすくなるので500nm以下とするのが望ましい。上部保護層の膜厚が30~50nmの場合には特に、反射層を高熱伝導率にするため、含まれる不純物量を2原子%未満とする。

【0029】本発明では、この急冷構造にさらに、以下

の記録方法を合わせ用い、記録層の再凝固時の冷却速度を正確に制御することで、マーク長記録に適した本発明記録層材料の特徴を遺憾なく発揮させることが可能となる。図2は、光記録時のレーザーパワーの照射パターンの一例を示す図である。長さnT(Tは基準クロック周期、nはマーク長変調記録において取りうるマーク長であり、2以上の整数値をとる)にマーク長変調された非晶質マークを形成する。本発明記録媒体に対しては、長さnTのマークに記録する際に、 $m = n - k$ ($0 \leq k \leq 2$ なる整数、ただし n の最小値を n_{min} として $n_{min} - k \geq 1$)個の記録パルスに分割し、個々の記録パルス幅を $\alpha_i T$ とし、個々の記録パルスに $\beta_i T$ (ただし、 $2 \leq i \leq m-1$ において $\alpha_i \leq \beta_i$)なる時間のオーバルス区間が付随する。ここでkは、mがnより小さい値を取るためのパラメーターである。例えばn=3の場合、m=1、2、3の値を取りうる。オーバルス区間では $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ なるバイアスパワーを照射する。ここで、マーク長を検出した際に、正確なnTマークが得られるよう、 $\sum \alpha_i + \sum \beta_i$ は $n - j$ (jは $0 \leq j \leq 2$ なる実数)のように調整できるものとする。jは、最後のパルスによる加熱の影響を防ぐために、加熱分少なく照射するためのパラメーターである。

【0030】本発明媒体はこれまでGeTe-Sb:Te擬似2元合金系で用いられてきたような記録パワーPwと消去パワーPeの2値変調よりも、上記オーバルス区間を設け、バイアスパワーPbを照射する3値変調により記録消去を行うことが望ましい。2値変調のオーバーライトも可能ではあるが、3値変調方式を用いることで、パワーマージン、記録時線速マージンを広げることができる。特に、本発明記録層ではオーバルス時のバイアスPbを $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ なるように十分低くすることが必要である。ただし、 $\beta_i T$ においては $0 < P_b \leq P_e$ となってよい。

【0031】図3は、本発明媒体に光記録を行ったときの記録層の温度変化の模式図である。 $\alpha_i = \beta_i = 0.5$ とした時に、 $P_b = P_e$ とした場合(a)と、 $P_b = 0$ (極端な場合)とした場合(b)である。3個に分割された分割パルスの、1番目のパルスが照射される位置を想定している。(a)では後続の記録パルスによる加熱の影響が前方に及ぶために、1番目の記録パルス照射後の冷却速度が遅く、かつオーバルス区間でもPeが照射されるため、オーバルス区間での温度降下で到達する最低温度Tmが融点近傍に留まっている。(b)では、オーバルス区間のPbがほとんど0のため、Tmは融点から十分下がった点まで下がり、かつ、途中の冷却速度も大きい。非晶質マークは1番目のパルス照射時に溶解し、その後のオーバルス時の急冷によって形成される。前述のように、本発明相変化媒体における記録層は融点近傍でのみ大きな結晶化速度を示すと考えられる。従つて、図3(b)に示す温度プロファイルをとることは、

再結晶化を抑制し、良好な非晶質マークを得る上で重要なことである。

【0032】逆に、冷却速度及び T_c を制御することで再結晶化をほぼ完全に抑制し、溶融領域とほぼ一致するクリアな輪郭を有する非晶質マークが得られるためマーク端において低ジッタが得られる。一方、 $GeTe-Sb_2Te_3$ 擬似2元系合金では、図3(a)、(b)いずれの温度プロファイルでも非晶質マーク形成プロセスに大差がない。なぜなら、広い温度範囲で速度は若干遅いものの再結晶化を示すと考えられるからである。この場合、パルス分割方法によらずある程度の再結晶化が生じ、これが非晶質マーク周辺の粗大グレインとなってマーク端でのジッタを悪化させる傾向がある。この記録層組成では、オーバルイトが単純で望ましい。すなわち、本発明記録層にとってオーバルイトは好適であるが、従来の $GeTe-Sb_2Te_3$ 系記録層あるいは本記録層を特開平1-303643の実施例に示されたようなピット位置記録に適用した場合にとては必須要件ではない。

【0033】本発明媒体は記録層を結晶化温度以上で固相にて結晶化させる初期結晶化では結晶化が遅く生産性が良くないことは既に述べた。これは、本記録層組成は成膜直後の非晶質状態から、いったん相分離させ安定な結晶状態を形成する必要があるためと考えられ、この相分離には通常、固相（融点以下）では $1\mu s$ 以上の加熱が必要である。

【0034】例えば記録層として $Ge_2Sb_2Te_5$ を用いた場合に成膜後（ $as-deposited$ あるいは $as-depo.$ 状態）のディスクを十分高速に結晶化できる条件で、 $Ge_{10}Sb_{66}Te_{24}$ 等の記録層のディスクの初期結晶化を試みると多くの部分が結晶化しないままアモルファス状態として残ってしまう。この操作を數十回繰り返すことにより相分離が完了し、初期化できる場合もあるがこれでは生産性が低く実用的でない。しかしながら、いったん初期化てしまえば、以後は高速で結晶化（消去）できるようになる。 $as-depo.$ 状態の膜が、結晶化しにくい原因の一つは $as-depo$ のアモルファスの状態が記録マークのアモルファスの状態と異なり結晶化しにくいためと考えられる。また、結晶核が $as-depo$ 状態の記録層にはほとんどないことが結晶化しにくい原因となっていることも考えられる。実際、光学顕微鏡で初期結晶化を試みた部分の観察をすると、結晶化のすんだ部分が高反射率の島状に観察される。これは結晶核のできた部分でのみ結晶化がすんでいるとすれば理解できる。

【0035】このように初期結晶化が困難である場合生産性は著しく悪化する。本発明では、 Zn を適量添加することにより上記初期化の困難さを解決した。添加する Zn の量は、単独もしくはあわせて、1原子%より大で

10原子%より少ないことが望ましい。1原子%以上では添加効果不十分で、10原子%以上では、 In 、 M 添加による非晶質ビット安定化効果が失われてしまう。また、新たな合金相が析出するためと考えられるが、記録マーク端のジッタが悪化するので好ましくはない。

【0036】さらに、初期化に要する時間を短縮し、確実に1回の光ビームの照射で初期化するための一つの方法として、本発明記録層には溶融初期化が有効なことを見出した。上記層構成を有する限り、溶融したからといって記録媒体がただちに破壊されるものではない。例えば、直径 $10\sim数百\mu m$ 程度に集束した光ビーム（ガスもしくは半導体レーザー光）あるいは長軸 $50\sim数百\mu m$ 短軸 $1\sim10\mu m$ 程度の楕円状に集光した光ビームを用いて局所的に加熱し、ビーム中心部に限定して溶融させれば、記録媒体は破壊されることはない。加えて、ビーム周辺部の加熱により、溶融部が余熱されるため冷却速度が遅くなり、良好な再結晶化が行われる。

【0037】溶融初期化自体は公知の方法であるが、本発明記録媒体にとては非常に好適であることを見出した。この方法を用いれば、例えば、従来の固相結晶化に対して10分の1に初期化時間を短縮でき、生産性が大幅に短縮できるとともに、オーバーライト後の消去における結晶性の変化を防止できる。従来、 $GeSbTe$ 、 3 元合金が相変化媒体に摘要された例があるが、基本的に Sb_2Te_3-GeTe 擬似2元合金をベースとしたもの（特開昭61-89889、62-53886、62-152786各号公報等）は、本発明の組成範囲とは大きく異なり、本発明組成範囲は実用的なディスクへの応用検討からは、実際上、見捨てられていたのである。

【0038】一部の特許で前述のように、 $SbTe$ 共晶近傍組成の合金が開示されている（米国特許4670345、特開平1-115685、平1-251342、平1-303643、平4-28587各号公報）が、本発明で開示したマーク長記録に適した記録方法を摘要することについては述べられていない。従って、本発明の組成・層構成・記録法限定は Sb_2Te_3 共晶組成近傍の合金を実用的相変化媒体とするために欠かせないものである。また、従来、省みられることの少ない組成でも、いったん初期化し、本発明記録方法と組み合わせて使用すればむしろ高密度記録に適していることを見出したことは、驚嘆すべきことでもある。さらに、短時間で初期化するために本発明記録媒体に適した初期化方法を組み合わせたことも産業上重要なことである。

【0039】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明する。以下の実施例では書き換え可能CDの基準で評価を行ったが、本発明記録媒体は必ずしも、特定のフォーマットの媒体に限定されるものではない。以下で示す、本発明合金記録層の検討にあたっては、 $Zn_5In_3Ge_3$

$S_{b_{60}}Te_{30}$ 、 $Zn_5In_7Ge_5Sb_{53}Te_{30}$ もしくは $Zn_7In_5Sb_{58}Te_{30}$ 合金ターゲットと Sb 、 Ge 、 Zn もしくは $InSb$ 、 $ZnSb$ 等の金属もしくは合金ターゲットの少なくとも2種のターゲットでのコスパッタを利用した。各ターゲットの放電パワーを調整することで組成の調整を行った。得られた合金薄膜の組成は、化学分析によって校正された蛍光X線強度で測定した。

【0040】(実施例1) ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を80nm、記録層として $Zn_5In_3Ge_3Sb_{59}Te_{30}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、 $Al_{98.5}Ta_{1.5}$ 合金層を170nm、順次マグネットロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを80μm短軸を1.4μm程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度3.5m/s、ビーム送り速度(ディスク半径方向)50μm/回転、レーザーパワー550mWで融溶再結晶化初期結晶化を試みたところ、一回走査で初期結晶化が可能であった。光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて、2.4m/sの線速度でEFMランダム信号(クロック周期115nsec、以下同様)の記録を行なった。記録時には図2において $\alpha_1=1$ 、 $\alpha_i=0.5$ ($i \geq 2$)、 $\beta_1=0.5$ とし、 $Pw=1.3$ mW、 $Pe=6.5$ mW、 $Pb=0.8$ mWとした。すなわち、 $m=n-1$ 、 $j=0.5$ である(以下同様)。実際の信号特性を示すジッタの値は最短マーク長でクロック周期の10%未満となり良好な値が得られた。また、2000回オーバーライト後もこの特性は維持された。さらに、記録された信号は、温度80°C、湿度80%RHの環境下に1000時間放置した後にも劣化はみられなかった。

【0041】(実施例2) ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を80nm、記録層として $Zn_7In_3Ge_3Sb_{58}Te_{29}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、 $Al_{98.0}Ta_{2.0}$ 合金層を200nm、順次マグネットロンスパッタリング法にて積層し、紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを80μm短軸の長さを1.4μm程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度3.5m/s、ビーム送り速度(ディスク半径方向)50μm/回転、レーザーパワー550mWで初期結晶化を試みたところ、一回走査で初期結晶化が可能であった。光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて、2.4m/sの線速度でEFMランダム信号の記録を行なった。実際の信号特性を示すジッタの値は最短マーク長でクロック周期の10%未満となり良好な値が得られた。また、2000回オーバーライト後もこの特性は維持された。さらに、記録された信号は、温度80°C、湿度80%RHの環境下に1000時間放置した後にも劣化はみられなかった。

度80%RHの環境下に1000時間放置した後にも劣化はみられなかった。

【0042】(比較例1) ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を80nm、記録層として $Ge_{12}Sb_{66}Te_{22}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、 $Al_{98.0}Ta_{2.0}$ 合金層を20nm、順次マグネットロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを80μm短軸を1.4μm程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度2.0~5.0m/s、ビーム送り速度10~50μm/回転、レーザーパワー500~900mWで数回照射し、初期結晶化を試みたが不完全なむらのある初期結晶化しかできなかった。800mW以上では熱による劣化のため欠陥が発生してしまった。

【0043】(比較例2) ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を80nm、記録層として $Ag_5In_3Sb_{62}Te_{30}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、 $Al_{98.5}Ta_{1.5}$ 合金層を170nm、順次マグネットロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。このディスクを、比較例1と同じビーム形状を有する初期化装置を用い、線速度3.5m/s、ビーム送り速度10μm/回転、レーザーパワー550mWで初期化が可能であった。光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて、2.4m/sの線速度でEFMランダム信号の記録を行なった。実際の信号特性を示すジッタの値は最短マーク長でクロック周期の10%未満となり、初期特性は良好であった。また、1000回オーバーライト後もこの特性は維持された。しかし、記録された信号は、温度80°C、湿度80%RHの環境下に1000時間放置した後に劣化し、ジッタがクロック周期の20%に達した。一部で非晶質ビットが再結晶化し、消えかけていることがわかった。

【0044】(比較例3) ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を80nm、記録層として $Zn_5In_{10}Sb_{60}Te_{25}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、 $Al_{98.0}Ta_{2.0}$ 合金層を200nm、順次マグネットロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを80μm短軸の長さを1.4μm程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度4m/s、ビーム送り速度50mm/回転、レーザーパワー600mWで初期結晶化を試みたところ、初期結晶化が可能であった。光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて、2.4m/sの線速度でEFMランダム信号の記録を行なった。実際の信号特性を示すジッタの値は最短マーク長でクロック周期の10%未満とな

り、初期特性は良好であった。しかし、また、100回オーバーライト以降に、急激にジッタが増加した。特に、11Tなどの長マークに消え残りがみられた。Inが多量に含まれるため偏析を生じ、再結晶化（消去）が阻害されたものと考えられる。

【0045】（比較例4）ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を80nm、記録層として $Zn_5In_2Sb_{62}Te_{31}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、 $Al_{98.0}Ta_{2.0}$ 合金層を200nm、順次マグネットロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを80ミクロン短軸の長さを1.4μm程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度4.5m/s、ビーム送り速度50μm/回転、レーザーパワー500mWで初期結晶化を試みたところ、初期結晶化が可能であった。光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、NA0.55）を用いて、2.4m/sの線速度でEMランダム信号の記録を行なった。実際の信号特性を示すジッタの値は最短マーク長でクロック周期の10%未満となり、初期特性は良好であった。また、1000回オーバーライト後のジッタもやはりクロック周期の10%未満で良好であった。しかし、記録された信号は、温度80°C、湿度80%RHの環境下に500時間放置した後に劣化し、ジッタがクロック周期の20%に達した。一部で非晶質ビットが再結晶化し、消えかけていることがわかった。

【0046】（比較例5）実施例1において記録層を $Zn_{15}In_5Sb_{51}Te_{29}$ とした。実施例1と同様に初期*

*化を行い、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、NA0.55）を用いて、2.4m/sの線速度でEMランダム信号の記録を行なった。初回記録時は、ジッタの値は最短マーク長でクロック周期の15%程度で若干高めであった。その上、1000回オーバーライト後にはジッタが著しく増加し、クロック周期の20%以上となった。

【0047】

【発明の効果】本発明記録媒体を用いることにより、高密度なマーク長記録において、低いジッタ、繰り返しオーバーライトにおける高い耐久性、優れた経時安定性を有する相変化型光学的情報記録用媒体が実現できる。また、本発明光記録方法を併せ用いることにより、より高精度のマーク長記録を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光学的情報記録用媒体における層構成の模式図

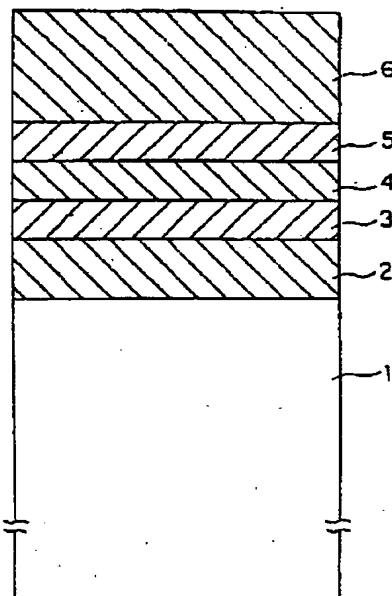
【図2】本発明の光学的情報記録用媒体への光記録時のレーザーパワーの照射パターンの一例を示す説明図

【図3】本発明の光学的情報記録用媒体に光記録を行ったときの温度変化の模式図

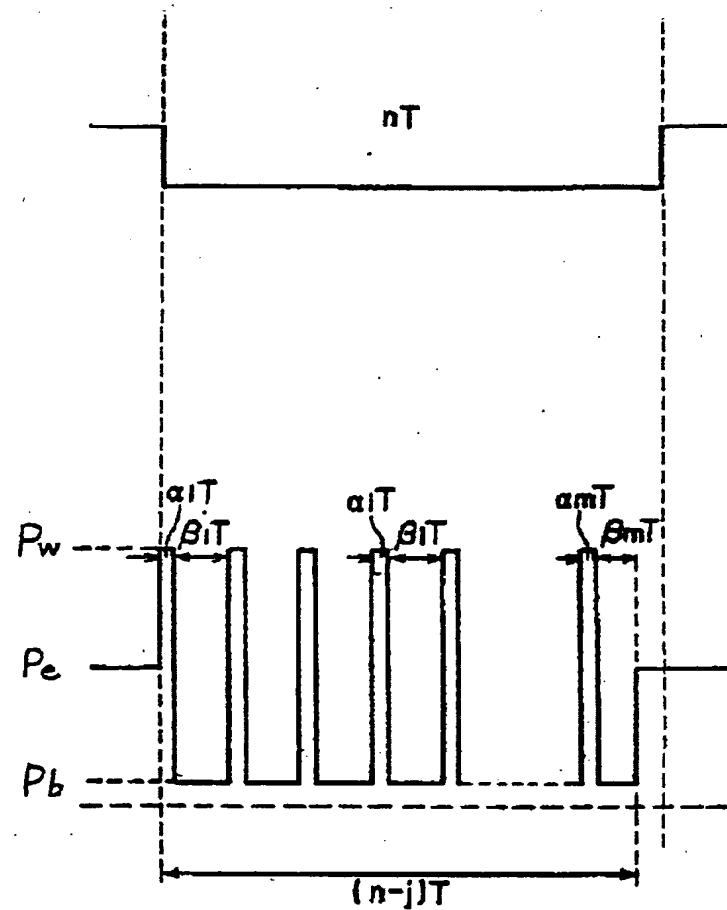
【符号の説明】

- 1 ····· 基板
- 2 ····· 下部保護層
- 3 ····· 記録層
- 4 ····· 上部保護層
- 5 ····· 反射層
- 6 ····· 保護コート層

【図1】



【図2】



【図3】

